

**Aufbau einer Elektronenresonanzapparatur
und Messungen damit, vorwiegend am
 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Komplex**

Erhard Schimitschek

Paramagnetische Resonanzuntersuchungen
an einem Mangan-di-cyclopentadienylkomplex

Auszug aus der Inaugural-Dissertation
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität in München



vorgelegt von

Erhard Schimitschek

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 1957

Berichterstatter: Prof.Dr. G.-M. S c h w a b



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0043

Paramagnetische Resonanzuntersuchungen an einem Mangan-di-cyclopentadienylkomplex

Mittels einer von uns errichteten, hochauflösenden Elektronenresonanzapparatur wurden u.a. Messungen an $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durchgeführt. Die Verbindung wurde bei verschiedenen Temperaturen als Pulver, in Lösung und als Einkristall untersucht. Aus dem ermittelten g -Faktor wurden Folgerungen hinsichtlich der chemischen Bindungsstruktur gezogen. Der von G. Wilkins^{on}¹⁾ auf andere Weise schon vorher gefundene Antiferromagnetismus konnte von uns bestätigt werden.

1. Experimentelles

Die Anordnung der Gesamtapparatur geht aus Abb. 1 hervor.

a) Apparatives

Als monochromatische Strahlungsquelle für die 3-cm-Wellen wird ein Reflexklystron vom Typ 2K25 verwendet. Um Frequenzschwankungen herabzumindern, ist das Klystron in einem thermostatierten Wasserbad montiert, mit Batterien geheizt, und die Betriebsspannungen werden einem hochstabilisierten Netzgerät entnommen. Damit erreichen wir eine Frequenzkonstanz von besser als $1:10^4$. Die für die bisherigen Messungen ausreichende Stabilität wird nun mittels automatischer Frequenzkontrolle verbessert.

taktlosen Kurzschlußschieber versehen. Die Ankopplung an die Meßleitung erfolgt mittels zweier Irisblenden, welche mit Teflonstopfen vakuumdicht verschließbar sind.

Die Proben werden an die Spitze des Kühlfingers mit Plexiglashülsen angepreßt, um einen guten Wärmekontakt zu gewährleisten. Die spezielle Ausführung des Kühlfingers erlaubt es, bei Untersuchungen an Einkristallen deren kristallographische Achsen relativ zur Richtung des statischen Magnetfeldes bis 180° zu drehen.

Zur Vermeidung des bekanntlich starken Rauschens eines Kristalldetektors bei niederfrequenter Modulation – wir verwenden eine Modulationsfrequenz von 28 Hz – benützen wir ein Bolometer in Wheatstonescher Brückenschaltung. Die niederohmige Brücke ist mit einem Übertrager an den Eingang des Selektivverstärkers angepaßt.

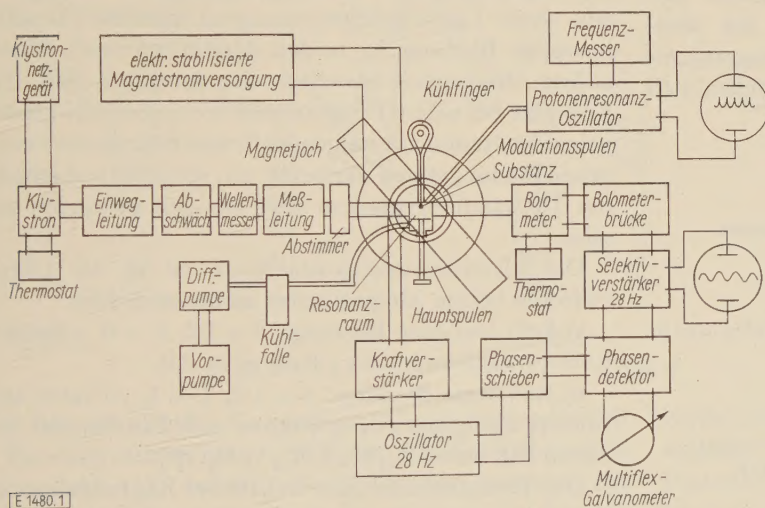


Abb. 1
Gesamtapparatur

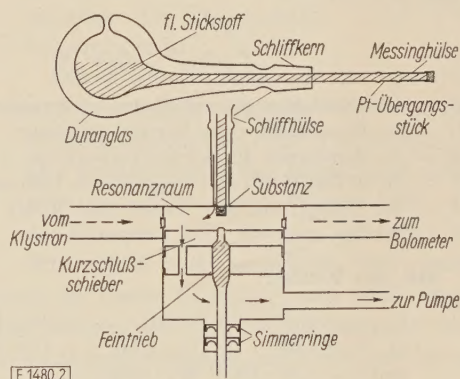


Abb. 2

Die Meßleitung enthält einen Ferritisolator, ein Dämpfungsglied, einen Wellenmesser, ein Stehwellenmeßgerät, einen Impedanztransformator sowie als Empfänger ein thermostatisiertes Bolometer. Vor dem Bolometer befindet sich ein rechteckiger Hohlraumresonator, der in der Wellenform H_{101} schwingt.

Zur Durchführung von Tieftemperaturmessungen ist es erforderlich, den Resonator evakuierbar auszuführen, da ein Kühlfinger, wie ihn Abb. 2 zeigt, eingeführt werden muß. Um die Güte des Resonanzraumes zu erhöhen, wurde derselbe auf galvanoplastischem Wege aufgebaut und mit einem kon-

Der Selektivverstärker hat einen Verstärkungsfaktor von 10^6 und ist genau auf die Modulationsfrequenz von 28 Hz abgestimmt. Seine Bandbreite beträgt 2 Hz. Ein nachgeschalteter Phasendetektor zeigt auf einem Multiflexgalvanometer die Derivierte der Absorptionskurve an. Das Galvanometer kann durch einen Schreiber ersetzt werden.

Die so beschriebene Empfangstechnik – in der Literatur bekannt unter der Bezeichnung „Lock-in-Verfahren“ – ist an Empfindlichkeit und Genauigkeit der direkten Aufnahme der Absorptionskurve überlegen. Bei starken Resonanzsignalen kann auch die direkte Aufzeichnung der Absorptionskurve mittels eines entsprechend leitfähigen Verstärkers vorgenommen werden.

¹ G. Wilkinson, *Inorg. and Nuclear Chem.* 2, 95 (1956).

Das in einem Bereich von etwa 100–6000 Gauss regelbare Magnetfeld ist elektronisch stabilisiert. Die Stabilität ist besser als $1:5 \cdot 10^4$ während der Dauer einer Messung. Mit Hilfe zweier Helmholtz'scher Spulen wird das statische Feld mit einem Wechselfeld von 28 Hz moduliert. Die Modulationsamplitude ist regelbar von 0–70 Gauss. Der den Modulationsstrom liefernde Kraftverstärker wird von einem 28-Hz-Oszillator (mit Wienbrücke) gesteuert, welcher zugleich über einen Phasenschieber das Referenzsignal für den Phasendetektor abgibt.

Die Magnetfeldmessung erfolgt in üblicher Weise mittels Protonenresonanz. Die Genauigkeit beträgt mindestens $1:10^4$. Die Bestimmung der Protonenresonanzfrequenz wird mit einem Frequenzmesser Type FD1 der Firma Schomandl KG. vorgenommen.

Auch die Frequenzmessung der Mikrowellen geschieht indirekt über die Protonenresonanz, da der oben erwähnte Wellenmesser mittels des genau bekannten g -Faktors des sogenannten Goldschmidt'schen Radikals nachgecheckt wurde.

b) Auflösungsvermögen

Das Auftreten einer Absorption von Mikrowellen in einem Paramagnetikum wird durch den Imaginärteil der Hochfrequenzsuszeptibilität χ'' ausgedrückt, wobei χ'' proportional ist der von der Substanz absorbierten Energie. Der zu einem Nachweis nötige minimale Betrag von χ'' , $\chi''_{\min}$, hängt mit den vorgegebenen apparativen Größen folgendermaßen zusammen²⁾:

$$\chi''_{\min} = \frac{V_{\text{eff}}}{\pi Q_0} \sqrt{\frac{4 N k T \Delta f}{E}}$$

V_{eff} und H_1 sind dabei gemittelte Werte des tatsächlichen Resonatorvolumens V und der ortsabhängigen Amplitude des Hochfrequenzmagnetfeldes H innerhalb des Resonators. Sie ergeben sich demnach aus

$$\int H^2 dV = H_1^2 V_{\text{eff}}$$

Q_0 = der Gütefaktor des unbelasteten Resonanzraumes,
 N = der Rauschfaktor des Verstärkersystems,
 Δf = die Bandbreite des Selektivverstärkers,
 P = die in den Hohlraum eingestrahlte Leistung,
 T = die Temperatur der Probe und k der Boltzmann-Faktor.

Mit den Werten:

$$\begin{array}{lll} V_{\text{eff}} = 3 \text{ cm}^3 & N = 10 & P = 10^{-2} \text{ Watt} \\ Q_0 = 5 \cdot 10^3 & \Delta f = 2 \text{ Hz} & T = 300^\circ \text{K} \\ \text{und } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Ws} \cdot \text{Grad}^{-1} \end{array}$$

erhält man:

$$\chi''_{\min} \approx 10^{-12}$$

Bei einem Spinwert von $S = 1/2$, einem g -Faktor von 2, einem abgerundeten Molekulargewicht von 100 und geringer Linienbreite (etwa 1 Gauss), bedeutet dies eine noch nachweisbare Substanzmenge von 10^{-11} g. Bei je einem resonanzfähigen Elektron je Molekül heißt das, 10^{11} Elektronen sind noch nachzuweisen.

Diesem theoretischen Wert steht der experimentelle von etwa 10^{14} gegenüber, den wir gefunden haben.

²⁾ B. Bleaney und K. Stevens, Progr. Physics 16, 108 (1953).

2. Problemstellung

Innerhalb der homologen Reihe von Di-cyclopentadienylkomplexen der Eisenübergangsreihe nimmt der Mangankomplex, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, eine ausgesprochene Sonderstellung ein.

Nach bisherigen Meßergebnissen sowie teilweise sehr eingehenden theoretischen Betrachtungen sind die ungeladenen Di-cyclopentadienylkomplexe des Eisens, Chroms, Kobalts und Nickels weitgehend rein kovalent gebunden. Letztere Komplexe gehorchen ausnahmslos dem Curieschen Gesetz.

Bei der Manganverbindung hingegen konnte Wilkinson¹⁾ zeigen, daß bei der reinen, rhombisch kristallisierenden Modifikation Antiferromagnetismus vorliegt, mit einem Néelpunkt von 134°K . Die Verbindung zeigt außerdem noch einen sehr deutlichen Umwandlungspunkt bei 156°C , wobei die braune, rhombische Modifikation in die hellorange, monokline Modifikation übergeht. Monoklin kristallisieren auch alle anderen homologen Komplexe. Auch die Mischkristalle der Mn-Verbindung mit der analogen Mg-Verbindung kristallisieren monoklin. Diese Ergebnisse wurden teilweise von Fischer³⁾ sowie teilweise von Wilkinson¹⁾ gewonnen.

Bezüglich des Bindungsmechanismus bei $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gibt es verschiedene Vorstellungen.

Chemische Befunde sowie physikalische Messungen (Ultrarotspektrum, Massenspektrometer, Suszeptibilitäts- sowie Leitfähigkeitsmessungen) sprechen für rein ionogene Bindung in beiden Modifikationen¹⁾. Eine andere Möglichkeit besteht in der Annahme, daß der Komplex bei tiefen Temperaturen weitgehend kovalent gebunden ist und mit steigender Temperatur seinen ionogenen Bindungsanteil vermehrt, um schließlich oberhalb des Umwandlungspunktes rein ionogen gebunden zu sein.

Die Elektronenresonanzmethode ist in der Lage, zwischen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden:

a) Rein ionogene Bindung: $S = 5/2$, $L = 0$, g -Faktor isotrop, Zahlenwert des g -Faktors $\approx 2,0$.

b) Kovalente Bindung: $S = 1/2$, $L = 1$, g -Faktor anisotrop, Zahlenwert des g -Faktors $\neq 2$. Ein Beispiel für diesen Fall liefert $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{4)}$.

Die Term aufspaltungen, welche bei Zugrundelegung der oben angeführten S - und L -Werte durch Kristallfeldaufspaltung und Zeemanaufspaltung aus dem Grundterm des freien Ions hervorgehen, sind in Abb. 3 ersichtlich. Die in Klammern beigegefügt Ziffern bedeuten die Gesamtartung des betreffenden Terms (Spinartung mal Bahnartung*).

³⁾ E. Weiss und E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 10b, 58 (1955); E. O. Fischer und H. Leipfinger, Z. Naturforsch. 10b, 353 (1955); E. O. Fischer, Angew. Chem. 67, 475 (1955).

⁴⁾ D. J. E. Ingram, Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, Seite 174.

*) Diese Aufspaltungen gelten in dieser Form streng nur für oktaedrische Felder plus Überlagerungen geringerer Symmetrie. Jedoch kann man zeigen, daß sich bei der hier vorliegenden 5-zähligen Symmetrie kaum etwas ändert.

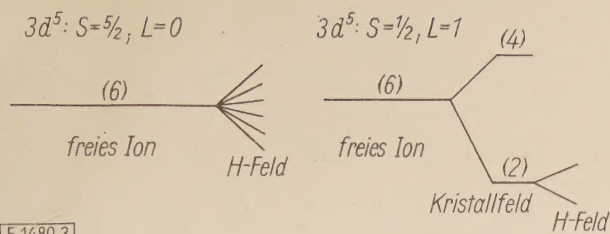


Abb. 3

3. Meßergebnisse

Die Verbindung wurde sowohl nach dem Darstellungsverfahren von Fischer und Jira⁵⁾ als auch nach dem von Wilkinson¹⁾ hergestellt.

Den Herren Prof. Dr. H. Lux, Dr. H. Nöth und Dipl.-Chem. R. Kuhn aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München möchten wir an dieser Stelle für ihre Mithilfe danken.

Aus den Abb. 4 und 5 geht sowohl das antiferromagnetische Verhalten als auch eine äußerst geringfügige Anisotropie des g -Faktors bei Drehung und Abkühlung hervor*).

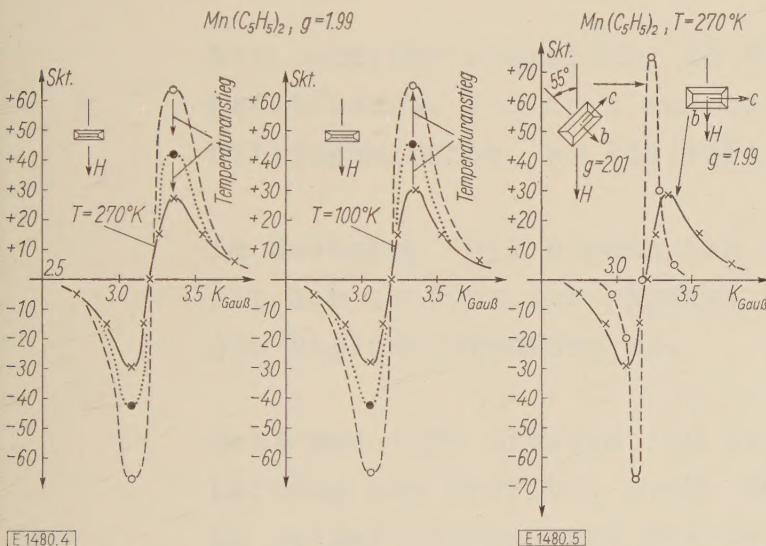


Abb. 4

Abb. 5

Bei einem dem Curieschen Gesetz gehorchenden Paramagnetikum ändert sich die Absorptionsintensität etwa mit $1/T$, wobei T die Temperatur bedeutet. Bei einem Antiferromagnetikum dagegen steigt die Absorptionsintensität ebenfalls mit $1/T$, jedoch nur bis zum Néelpunkt. Bei Abkühlung unterhalb dieses Punktes fällt die Signalamplitude mehr oder weniger steil ab⁶⁾.

So wird das allgemeine Verhalten eines Antiferromagnetikums hinsichtlich Elektronenresonanz beschrieben.

⁵⁾ R. Jira, Dissertation, T. H. München 1955.

* In die Abbildungen mit eingezeichnet sind die Stellungen des Kristalls von sargdeckelartigem Habitus relativ zum Magnetfeld H .

⁶⁾ L. R. Maxwell et al., Physic. Rev. 79, 542 (1950).

ben; eine exakte theoretische Deutung dieses Phänomens steht noch aus.

Die Änderung der Linienbreite bei Drehung des Kristalls in den Ebenen (100) bzw. (001) entspricht dem Vorliegen von vier bzw. zwei nächsten Nachbarn, sofern man die Van Vleck'sche Gleichung für reine Dipol-Dipolwechselwirkung heranzieht.

Es wurden auch gesättigte Lösungen der Verbindung in Pyridin und Tetrahydrofuran hergestellt. Die damit angestellten Untersuchungen bezüglich der Hyperfeinstruktur sind noch nicht ganz eindeutig, da die Signale an der Grenze des Auflösungsvermögens liegen.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Auf Grund der erhaltenen Meßkurven kann der schon von Wilkinson gefundene Antiferromagnetismus dieser Verbindung bestätigt werden.

Der g -Faktor kann als nahezu isotrop bezeichnet werden. Die extremalen Werte desselben sind 1,99 und 2,01. Daraus entnehmen wir in dem von uns untersuchten Temperaturbereich (Zimmertemperatur bis Temperatur des flüssigen Stickstoffes) das Vorliegen einer fast ausschließlich ionogenen Bindung, zumal der g -Faktor einer Pulverprobe $2,004 \pm 0,003$ beträgt.

Untersuchungen an definierten Mischkristallen mit variablem Mg-Gehalt sind im Gange. Oberhalb des Umwandlungspunktes ändert sich der g -Faktor nicht.

Das Auftreten einer Hyperfeinstruktur bei diesem Komplex kann nur erwartet werden, wenn der Konfiguration $3s^2 3p^6 3d^5$ teilweise die Konfiguration $3s 3p^6 3d^5 4s$ beigemischt ist⁷⁾.

Das Vorliegen letzterer Konfiguration ist nur möglich, wenn das $4s$ -Niveau mit Bindungselektronen nicht voll besetzt ist. Das Vorhandensein von Hyperfeinstruktur wäre noch ein weiterer Beweis dafür, daß der Komplex rein ionogen gebunden ist.

Wie schon oben angeführt, sind unsere

Untersuchungen in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen. Hyperfeinstrukturwechselwirkung mit den Protonen der Fünfringsysteme ist auf Grund der Ionenbindung nicht zu erwarten.

Dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität München, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab, danken wir für seine Unterstützung und wertvollen Diskussionen.

Der Firma Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, danken wir für finanzielle Unterstützung beim Aufbau der Apparatur.

Der eine von uns (J. V.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

⁷⁾ A. Abragam und M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 205, 135 (1951).

L e b e n s l a u f

Geboren wurde ich am 8. Dezember 1931 in Neutitschein/ČSR als Sohn der Kaufleute Josef und Hermine Schimitschek, geb. Bernhauer.

Die Volksschule und die unteren Klassen der Oberrealschule besuchte ich in Neutitschein.

Nach unserer Ausweisung im Mai 1946 kamen wir nach Höchstädt/Donau. Von dort aus besuchte ich das Gymnasium in Dillingen/Donau, wo ich 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Im November 1951 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Physik. Im S.S. 1954 legte ich dort die Diplomvorprüfung ab.

Seit Mai 1955 arbeite ich im Phys.-Chem. Institut unter Leitung von Prof.Dr. G.-M. SCHWAB und Dr.J. VOITLÄNDER an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Dem Bayer. Staat danke ich für das mir während meines Studiums gewährte Stipendium.

